

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-152897

(43)Date of publication of application : 28.06.1991

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
C09K 11/06

(21)Application number : 01-289907

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 09.11.1989

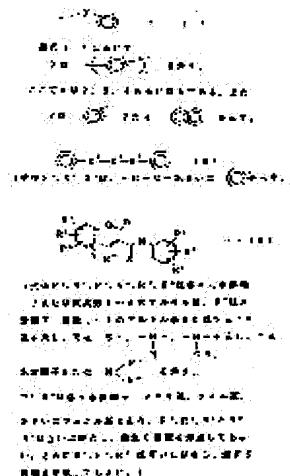
(72)Inventor : SHOJI HIROSHI
KUSUMOTO TADASHI
HOSOKAWA CHISHIO

(54) ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily manufacture an EL element employable as blue or red and white luminous elements at a low cost by combining an organic electroluminescence(EL) material and a wavelength convertible phosphor material.

CONSTITUTION: As luminous materials, a compound represented by a formula I for obtaining violet excitation light from an ultraviolet region, and a compound represented by formulae II or III for obtaining a blue or blue-green excitation light are used. A luminous layer including these luminous materials are formed in order in an anode, a hole injection transportation layer, a luminous layer, an electron injection transportation layer and a cathode (the transportation layers may be omitted), obtaining an organic EL material. A phosphor material is a film capable of absorbing light emitted from the luminous layer and converting a wavelength, and with stilbene or coumalin pigment having a strong phosphor in a solid state dispersed into adhesive resin. The luminous material and phosphor material are laminated or laid in parallel on a transparent support board, or one of the materials is dispersed inside, thus obtaining an element.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-152897

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号 庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月28日

H 05 B 33/14
C 09 K 11/06

Z 6649-3K
7043-4H

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全16頁)

⑮ 発明の名称 エレクトロルミネッセンス素子

⑯ 特 願 平1-289907

⑰ 出 願 平1(1989)11月9日

⑱ 発 明 者	東 海 林 弘	千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地	出光興産株式会社内
⑲ 発 明 者	楠 本 正	千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地	出光興産株式会社内
⑳ 発 明 者	細 川 地 潮	千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地	出光興産株式会社内
㉑ 出 願 人	出光興産株式会社	東京都千代田区丸の内3丁目1番1号	
㉒ 代 理 人	弁理士 大 谷 保		

明 細 書

1. 発明の名称

エレクトロルミネッセンス素子

2. 特許請求の範囲

(1) 有機エレクトロルミネッセンス材料部及び該エレクトロルミネッセンス材料の発光を吸収し可視光の蛍光を発光する蛍光材料部を有するエレクトロルミネッセンス素子。

(2) 有機エレクトロルミネッセンス材料部が近紫外発光をするものであり、蛍光材料部がその発光を吸収し青色から赤色までの可視光を発光するものである請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(3) 有機エレクトロルミネッセンス材料部が青色発光をするものであり、蛍光材料部がその発光を吸収し青緑色から赤色までの可視光を発光するものである請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(4) 有機エレクトロルミネッセンス材料部が近紫外あるいは青色発光をするものであり、蛍光材

料部がその発光を吸収し可視光を発光するものである請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(5) 蛍光材料部が複数の蛍光材料からなる請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(6) 有機エレクトロルミネッセンス材料部及び蛍光材料部を積層してなる請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(7) 有機エレクトロルミネッセンス材料部及び蛍光材料部を並列に横置してなる請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくは比較的安価で容易に作製でき、波長範囲が広く青色から赤色までの可視光が得られるエレクトロルミネッセンス素子に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

エレクトロルミネッセンス素子(以下EL素子という)は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体素子であるため耐衝撃性に優れるという

特徴を有しており、現在、無機、有機化合物を発光層に用いた様々なEL素子が提案され、実用化が試みられている。また、電場発光とそれを励起光として用いる蛍光材料とを併用した構成の発光素子が提案されており、下記の如き技術が開発されている。

例えば、特開昭60-25195号公報、同60-170194号公報、同61-51796号公報には、青緑色に発光する無機EL材料(例えば $ZnS:CaCl_2$ 、 $ZnS:CuMn$ 等)とローダミン系の蛍光色素との混合物を発光層として用い、白色発光を得るEL素子が提案されている。これらの提案によると、EL材料と蛍光色素を混合しているため、変換光を発生する蛍光材料の交換が容易にできないという問題がある。また常に励起光としての青緑色のEL発光が混ざるため、色が白色化し、色変換素子としては不適當である。また、色度的に純粋な白色が得られない等の問題がある。

また特開昭60-220597号公報には、交

流電界を印加してピーク波長460~520nmの範囲で発光する電界発光蛍光体(例えば $ZnS:CuCl_2$ 系の無機EL材料)とピーク波長590~610nmの範囲で発光する波長変換蛍光体(具体的にクマリン、ローダミン系化合物)とを併用したものが提案されている。この提案では、両者を混合して単一の発光層とするもの、両者を積層して陽、陰電極間に介在されるもの、あるいは全くEL素子構成の外部に波長変換体を積層したものの三種類について言及している。しかし、この技術では、EL素子として交流電界印加型の無機材料を用いており、波長範囲が限定されているため発光色を多彩に変化させることができなかった。さらに欧州特許公開0281381号公報によれば、8-ヒドロキシキノリンなどの有機EL材料をホスト物質(host material)と、クマリン系化合物等の波長変換蛍光材料をゲスト物質(guest material)として、両者から形成された発光層を正孔注入層の上に積層する構成である。有機EL材料から成る発光層に微量(1モル%以下程度)の

- 3 -

蛍光材料をドーブすることにより赤から緑色にかけての高輝度発光を得ている。この発明では、波長変換機構もただ単にホストの発光をゲストが吸収し発光すると言うものでなく、ホスト物質からゲスト物質へのエネルギー移動の結果(J. Appl. Phys. 65, 3610(1989))である。この機構によると確かに高い発光効率が得られているが、ホスト物質の発光波長が緑色のため、得られる発光波長は赤色から緑色の長波長光に限られている。また、ゲスト物質をホスト物質中へ極く微量ドーブしなければならないので、発光層作製がむずかしく、またゲスト物質を交換することが困難なため、変換色を容易に変えられないという欠点がある。また、エネルギー移動を用いるためホストとゲストは密着している(ホスト中にゲストを分散する)必要があるなどの問題があった。

また、特開昭57-51781号公報(特公昭64-7635号公報)では、有機EL素子において発光帯域が2つの発光体を有し、その第二発光体が第一発光体から放射される光の波長を変化

- 4 -

させることが可能なものが提案されている。

具体的に開示された例によれば、第一発光体としては、テトラフェニルブタジエンのポリスチレン分散膜、第二発光体としては、ベリレン系化合物の蒸着膜を用いている。第一発光体だけでは、ピーク波長467nmの青色発光であるが、これに第二発光体を付与することにより、発光波長がピーク810nmの近赤外光へシフトさせている。しかし、変換光が可視光でなく、また第二発光体は第一発光体からの励起状態のエネルギー移動により発光している。したがって、第一及び第二発光体の膜厚を1000Å程度と薄くして第二発光体を密着させることが必要である。さらに、蛍光材料部を交換し発光色を変えることが不可能である等の問題があった。

(課題を解決するための手段)

そこで、本発明者らは、上記の従来の技術の問題点を解決し、また青色ないし赤色の発光を得、さらに白色発光素子として使用できるEL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、有機E

し材料と波長変換蛍光材料を組み合わせることによって、上記目的が達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。

すなわち、本発明は有機エレクトロルミネッセンス材料部(以下、有機EL材料部と記す)及び該エレクトロルミネッセンス材料の発光を吸収し可視光の蛍光を発光する蛍光材料部を有するエレクトロルミネッセンス素子(EL素子)を提供するものである。

本発明において、有機EL材料部は励起光を発光するもの、即ち発光材料を含む層(発光層)を有するものであれば、形態については特に制限はない。本発明では紫外～青色の短波長面発光が可能な有機EL素子を励起光源として用いるため、従来の無機EL素子(青緑色より長波長発光)と異なり波長変換用蛍光材料の選択幅が広がり、より多くの波長変換光を得ることが可能となる。

本発明の有機EL材料部における発光材料は、有機化合物であり、具体的には所望する色調により次のような化合物が挙げられる。

(1) 紫外域から紫色の励起光を得る場合



下記的一般式(I)で表される化合物が挙げられる。



一般式(I)において

Xは $\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)}_n$ を示す。

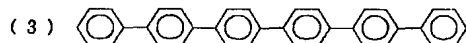
ここでnは2, 3, 4あるいは5である。また、

Yは  または  を示す。

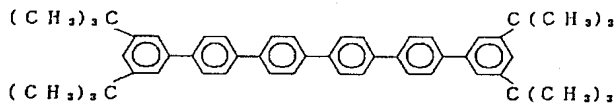
上記化合物のフェニル基、フェニレン基、ナフチル基は炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、水酸基、スルホニル基、カルボニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基あるいはジフェニルアミノ基等が単数または複数置換したものであってもよい。また、これらは互いに結合し、飽和5員環、6員環を形成してもよい。また、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基はパラ位で結合したものが、結合性が良く平滑な蒸着膜の形成のために好

- 7 -

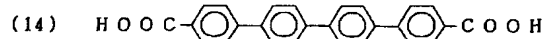
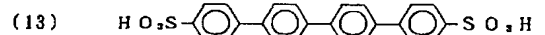
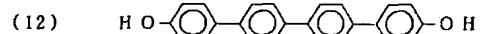
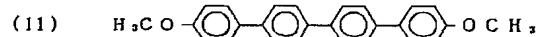
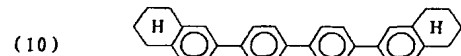
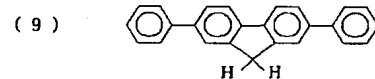
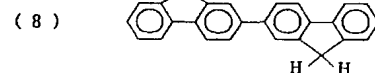
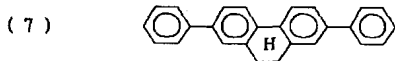
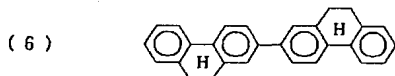
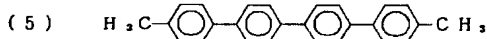
ましい。具体的には以下の化合物である。

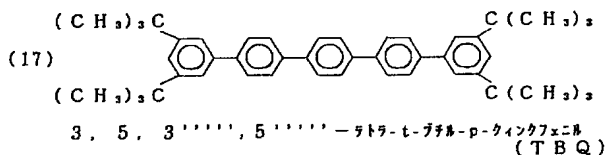
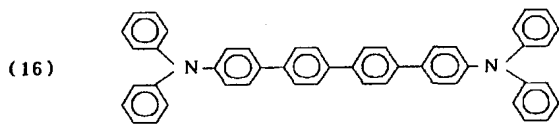
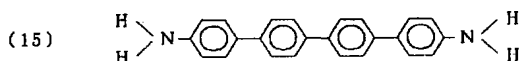


(4)



3, 5, 3', 5'-テトラ-tert-ブチル-ベンジジフェニル (TBS)



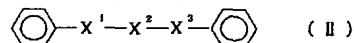


特に、p-クォーターフェニル誘導体、p-クインクフェニル誘導体が好ましい。

(2) 青色あるいは青緑色の励起光を得る場合

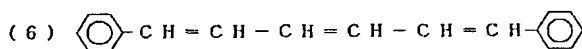
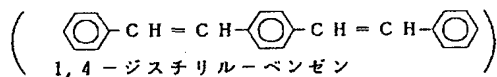
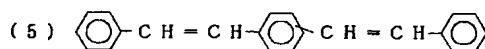
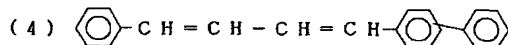
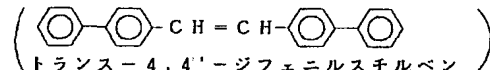
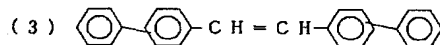
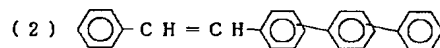
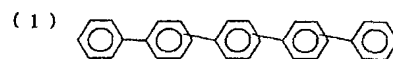
以下のスチルベン系化合物及びクマリン系化合物が挙げられる。また欧州特許公開0281381号公報に示される化合物等を用いてもよい。

(ア) 一般式(II)で表されるスチルベン系化合物。



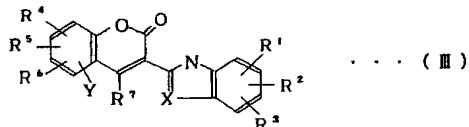
(式中X¹, X², X³は、-C=C-あるいは を示す。)

具体的には、以下の化合物が挙げられる。



フェニレン基はオルト位、メタ位、パラ位のいずれで結合してもよいが、一般には、結晶性が向上するためにはパラ位で結合したものが好ましい。

(イ) 一般式(III)で表されるクマリン系化合物



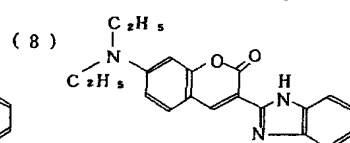
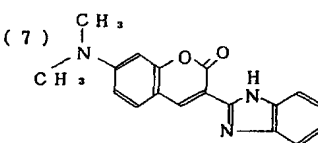
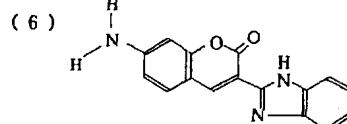
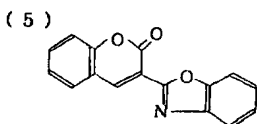
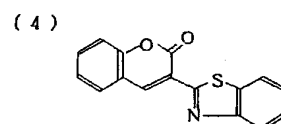
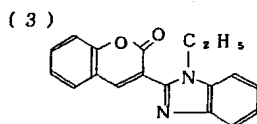
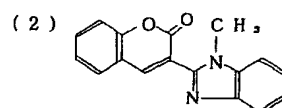
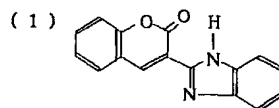
(式中R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶は各々に水素原子または炭素数1~4のアルキル基、R⁷は水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはフェニル基を示し、Xは-S-, -N-, -N-を示し、Yは

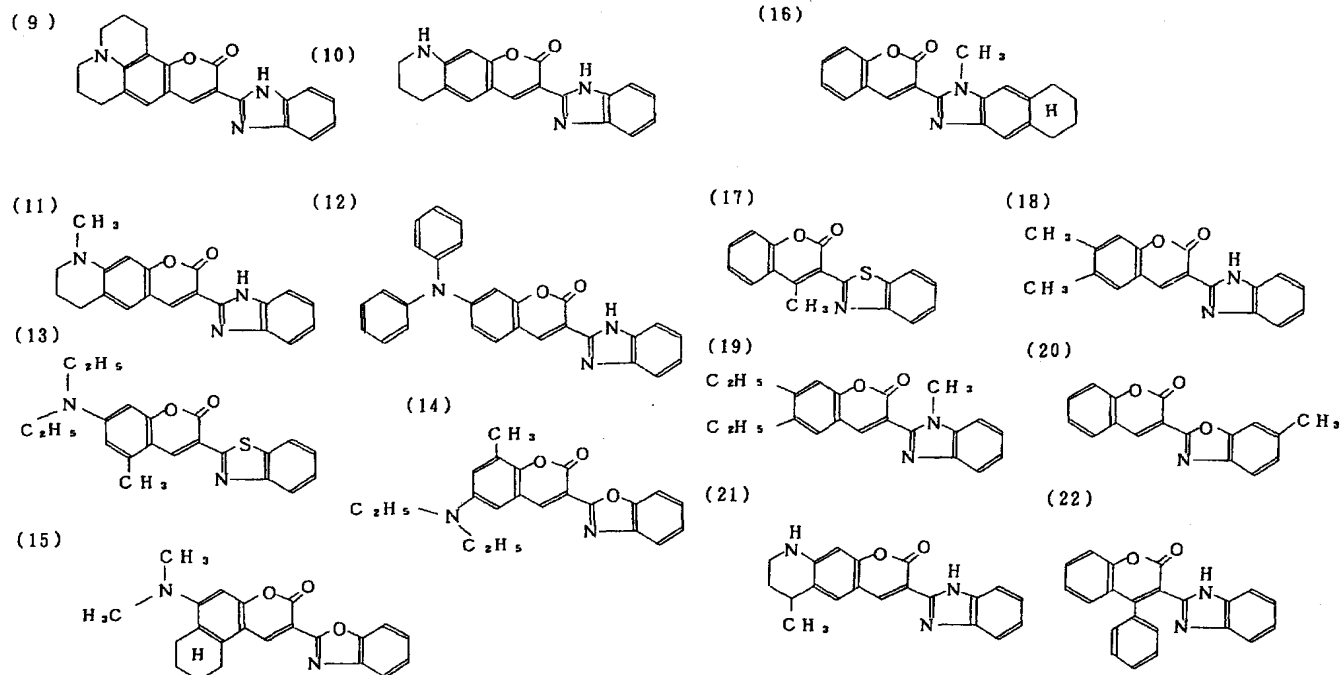
水素原子または を示す。

R⁸, R⁹は各々水素原子、メチル基、エチル基、

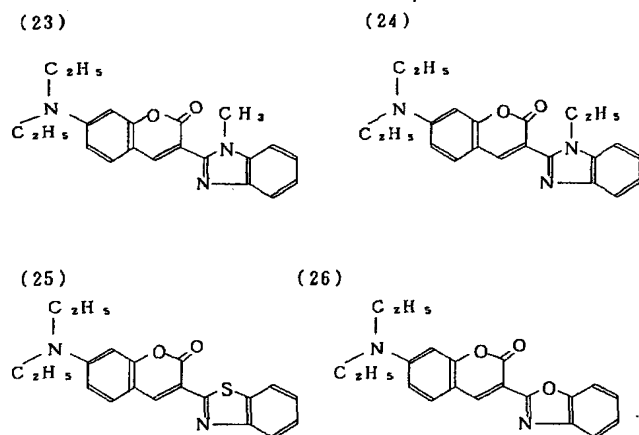
あるいはフェニル基であり、R⁴, R⁵, R⁶とR⁸, R⁹は互いに結合し、飽和6員環を形成してもよい。さらにR¹, R², R³は互いに結合し、飽和6員環を形成してもよい。)

具体的には以下の化合物が挙げられる。





- 15 -



本発明のEL素子において、上記有機EL材料部は、上記の発光材料を含む発光層を有する構造であればよい。その膜厚は、特に制限はなく適宜状況に応じて選定すればよいが、通常は5nm～5μm程度とすればよい。また、本発明の有機EL材料部の構成は各種の態様があるが、基本的には二つの電極(陽極と陰極)に間に、上記発光層を挟持した構成として、これに必要な応じて他層を

- 17 -

介在させればよい。具体的には、(1)陽極/発光層/陰極、(2)陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極、(3)陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極などの構成がある。なお、これらのEL材料部は、支持基板上に形成することが好ましい。また、各種のフィルター層を設けることもできる。

本発明のEL材料部における発光層は、以下の三つの機能を併せ持つものである。即ち、①注入機能

電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入輸送層より電子を注入することができる機能

②輸送機能

注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能

③発光機能

電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

但し、正孔の注入されやすさと電子の注入され

- 619 -

- 18 -

やすさに違いがあってもよく、また正孔と電子の移動度で表わされる輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

上記の発光材料(発光層)は電子、正孔の輸送機能もすぐれている。さらに固体状態の蛍光性が強いいため、再結合時に形成された上記化合物、その会合体または結晶等の励起状態を光に変換する能力が大きい。

本発明のEL素子において使用できる基板は、透明性を有するものが好ましく、一般にガラス、透明プラスチック、石英等が充当される。また、電極(陽極、陰極)としては、金、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、銅、銀などの金属、これらの合金、混合物、特開昭63-295695号公報に開示されている合金または混合物電極、インジウムチンオキサイド(酸化インジウムと酸化錫の混合酸化物;ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の透明電極等が挙げられる。これらの中で素子の駆動電圧を低くできるため、特開昭63-295695

号公報に開示されている合金または混合物電極、ITO、 SnO_2 、 ZnO 等の透明電極等が好ましい。なお陽極には、仕事関数の大きい金属または電気伝導性化合物が好適であり、また陰極には、仕事関数の小さい金属または電気伝導性化合物が好適である。これらの電極は、少なくとも一方が透明あるいは半透明であると、発光を透過し取り出す効率が良いため好ましい。

前述した(1)陽極/発光層/陰極よりなる構成の有機EL材料部(EL素子部)を作成するには、例えば次の如き手順にしたがえばよい。即ち、まず、基板上に電極を蒸着もしくはスパッタ法にて製膜する。この際、膜状の電極の膜厚は、一般に10nm~1 μm 、特に200nm以下が、発光の透過率を高める上で好ましい。次に、この電極の上に発光材料を、薄膜状に形成して発光層とする。発光材料の薄膜化方法は、スピスコート、キャスト、蒸着法等があるが、均一な膜が得やすいこと、及びピンホールが生成しないことから、とりわけ蒸着法が好ましい。発光材料の薄膜化に際して蒸

- 19 -

着法を採用する場合、その蒸着の条件は使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする分子構造、会合構造等により異なり、特に定めることは出来ないが、例えばボート加熱温度50~400℃、真空度 10^{-2} ~ 10^{-6} Pa、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度-50~+300℃の範囲で膜厚5nm~5 μm となるように選定すればよい。特にボート加熱温度は化合物が分解しない温度にすることが好ましい。この薄膜形成後、対向電極を蒸着法やスパッタ法にて膜厚50~200nmで形成すれば、EL素子として作用する有機EL材料部が作製される。

また、(2)陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極の構成の有機EL材料部を作製するには、まず電極を上記(1)のEL材料部と同様に形成し、その後、正孔注入材料(正孔伝達化合物)を電極上に蒸着法で薄膜化して正孔注入輸送層を形成する。この際の蒸着条件は、前記発光材料の薄膜形成の蒸着条件に準じればよい。その後は上記(1)のEL材料部を作成する場合と同様に、発光材料の薄膜形成及

- 20 -

び対向電極の形成を行えば、所望する上記(2)の構成の有機EL材料部が作製される。なお、この(2)の構成のEL素子において、正孔注入輸送層と発光層の作製順序を逆にし、電極/発光層/正孔注入輸送層/電極の順に作製することも可能である。

さらに、(3)陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極の構成の有機EL材料部を作成するには、まず電極を上記(1)のEL材料部と同様に形成し、その後、正孔注入輸送層を上記(2)のEL材料部と同様に形成し、その上から上記(1)のEL材料部を作製する場合と同様に、発光材料の薄膜を形成する。しかる後に、電子注入材料(電子伝達化合物)を蒸着法にて薄膜化することにより、発光層上に電子注入輸送層を形成し、最後に上記(1)のEL材料部を作製する場合と同様に、対向電極を形成すれば、目的とする上記(3)の構成のEL材料部が作成される。ここで、正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層の順序を、電子注入輸送層/発光層/正孔注入輸送層に変えて、電極/電子注入輸送層/発光層/正孔注入輸送層/電

極の順に作製してもよい。

なお、本発明のEL素子では、正孔注入輸送層や電子注入輸送層は必ずしも必要ではないが、これらの層があると、発光性能が一段と向上する。ここで、正孔注入輸送層(正孔注入層)は、正孔伝達化合物(正孔注入材料)よりなり、陽極より注入された正孔を、発光層に伝達する機能を持つ。この層をEL素子の陽極と発光層間に挟むことにより低電圧でより多くの正孔が発光層に注入され、素子の輝度は向上する。

ここで用いられる正孔注入輸送層の正孔伝達化合物は、電場を与えられた二個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、正孔を適切に発光層へ伝達することができる化合物である。正孔注入輸送層を陽極と発光層との間に挟むことにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。さらに、陰極や電子注入輸送層から発光層に注入された電子は、発光層と正孔層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積され発光効率が向上する。ここで好

ましい正孔伝達化合物は、 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ ボルト/cmの電場を与えられた電極間に層が配置された場合、少なくとも 10^{-4} cd/ボルト・秒の正孔移動度をもつ。従って好ましい例としては、光導電材料において正孔の電荷輸送材として用いられている各種化合物があげられる。

このような電荷輸送材として以下のような例があげられる。

- ①米国特許第3112197号明細書等に記載されているトリアゾール誘導体、
- ②米国特許第3189447号明細書等に記載されているオキサジアゾール誘導体、
- ③特公昭37-16096号公報等に記載されているイミダゾール誘導体、
- ④米国特許第3615402号、同3820989号、同3542544号明細書や特公昭45-555号、同51-10983号公報さらには特開昭51-93224号、同55-17105号、同56-4148号、同55-108667号、同55-156953号、同56-36656号

- 23 -

公報等に記載されているポリアリーラルカン誘導体、

- ⑤米国特許第3180729号、同4278746号明細書や特開昭55-88064号、同55-88065号、同49-105537号、同55-51086号、同56-80051号、同56-88141号、同57-45545号、同54-112637号、同55-74546号公報等に記載されているピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体、
- ⑥米国特許第3615404号明細書や特公昭51-10105号、同46-3712号、同47-25336号公報さらには特開昭54-53435号、同54-110536号、同54-119925号公報等に記載されているフェニレンジアミン誘導体、
- ⑦米国特許第3567450号、同3180703号、同3240597号、同3658520号、同4232103号、同4175961号、同4012376号明細書や特公昭49-35702

- 号、同39-27577号公報さらには特開昭55-144250号、同56-119132号、同56-22437号公報、西独特許第1110518号明細書等に記載されているアリールアミン誘導体、
- ⑧米国特許第3526501号明細書等に記載されているアミノ置換カルコン誘導体、
- ⑨米国特許第3257203号明細書等に記載されているオキサゾール誘導体、
- ⑩特開昭56-46234号公報等に記載されているスチリルアントラセン誘導体、
- ⑪特開昭54-110837号公報等に記載されている
- ⑪特開昭54-110837号公報等に記載されているフルオレノン誘導体、
- ⑫米国特許第3717462号明細書や特開昭54-59143号、同55-52063号、同55-52064号、同55-46760号、同55-85495号、同57-11350号、同57-148749号公報等に記載されていると

- 24 -

- 25 -

- 621 -

- 26 -

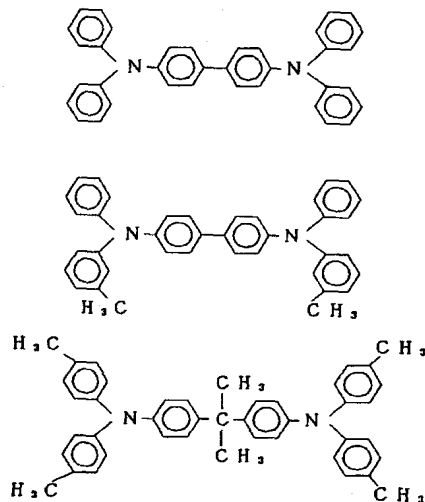
ドラゾン誘導体、

⑬特開昭61-210363号、同61-228451号、同61-14642号、同61-72255号、同62-47646号、同62-36674号、同62-10652号、同62-30255号、同60-93445号、同60-94462号、同60-174749号、同60-175052号公報等に記載されているスチルベン誘導体などを列挙することができる。

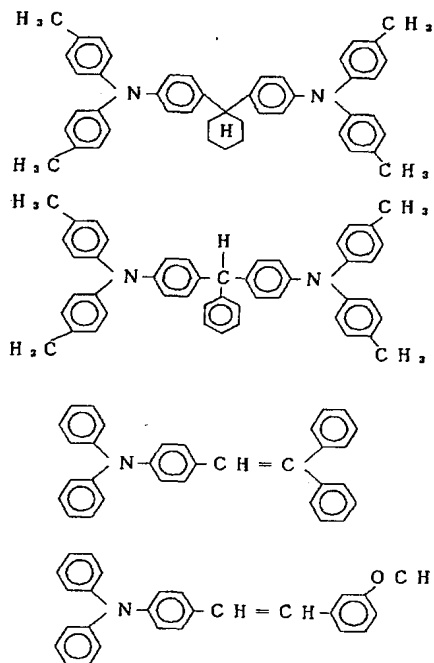
さらに特に好ましい例としては、特開昭63-295695号公報に開示されているホール輸送層としての化合物(芳香族三級アミン)や正孔注入層としての化合物(ポルフィリン化合物)をあげることができる。

さらに特に正孔伝達化合物として好ましい例は、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公

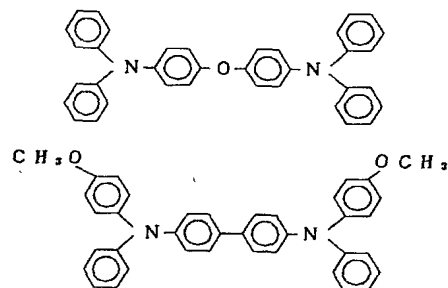
報、同61-98353号公報及び米国特許第4127412号明細書等に開示されているものである。それらの例を示せば次の如くである。



- 27 -

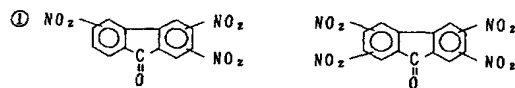


- 28 -



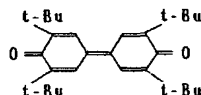
これらの正孔伝達化合物から正孔注入輸送層を形成するが、この正孔注入層は一層からなくてもよく、あるいは上記一層と別種の化合物を用いた正孔注入輸送層を積層してもよい。

一方、電子注入輸送層(電子注入層)は電子を伝達する化合物よりなる。電子注入輸送層を形成する電子伝達化合物(電子注入材料)の好ましい例には、



などのニトロ置換フルオレン誘導体、

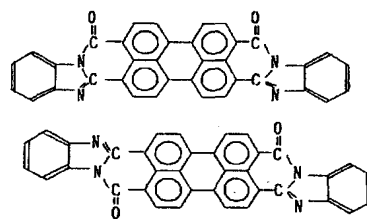
これらの正孔伝達化合物から正孔注入輸送層を形成するが、この正孔注入層は一層からなくても
 ②特開昭57-149259号、同58-55450号、同63-104061号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体、③Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No. 3 (1988), p. 681等に記載されている



などのジフェニルキノ誘導体、

④ などのチオピランジオキシド誘導体、⑤J. J. APPL. Phys., 27, L 269 (1988)等に記載されている

The chemical structure for ④ is a thienopyran derivative. It features a central carbon atom double-bonded to a nitrogen atom (NC) and single-bonded to a sulfur atom (S). The sulfur atom is part of a five-membered ring containing two oxygen atoms (O) and two methyl groups (CH₃). The central carbon is also single-bonded to a methyl group (CH₃) and a cyano group (CN).



で表わされる化合物、

⑥特開昭60-69657号、同61-143764号、同61-148159号公報等に記載されているフレオレニリデンメタン誘導体、⑦特開昭61-225151号、同61-233750号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体及びアントロン誘導体などをあげることができる。

以上の構成よりなる本発明の有機EL材料部は、直流を加える場合、陽極を+、陰極を-の極性として、電圧5~40Vを印加すれば発光する。逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず発光しない。

- 31 -

い。また、交流や任意のパルス電圧を印加することもでき、この場合陽極に+、陰極に-のバイアスの状態のときのみ発光する。

本発明における有機EL材料部は上記のようにして得られる。

次いで本発明における蛍光材料部は、上記の有機EL材料部に存在する発光層からの発光を吸収して、波長変換できる蛍光色素を含有するものであればよい。

ここで、蛍光色素としては市販のレーザー色素等が好ましいが、固体状態(樹脂中での分散状態も含む)で強い蛍光性を有するものであれば、特に制限はない。

具体的には紫外光から青色に変化する色素としては、1, 4-ビス(2-メチルスチリン)ベンゼン、トランス-4, 4'-ジフェニルスチルベン等のスチルベン系色素、7-ヒドロキシ-4-メチルクマリン等のクマリン系色素が挙げられる。

また、青色のEL光を励起光として緑色に変換する場合は、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テト

- 32 -

ラヒドロ-8-トリフルロメチルキノリジノ(9, 9a, 1-g h)クマリン(クマリン153)等のクマリン色素が挙げられる。

青色から緑色にかけての波長の励起光を吸収し、橙色から赤色にかけての色へ変換する色素としては4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチルリン)-4H-ピラン(DCM)等のシアニン系色素、1-エチル-2-(4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-ブタジエニル)-ビリジウム-パーコラレイト(ビリジン1)等のビリジン系色素、ローダミンB, ローダミン6G等のキサンテン系色素、他にオキサジン系が挙げられる。

この蛍光材料部は、上述に例示するような蛍光色素を蒸着あるいはスパッタリング法で製膜された膜、適当な樹脂を結着性樹脂としてその中に分散させた膜等いずれの形態であってもよい。また有機EL材料部の電極間に蛍光材料部を存在させる場合は、蒸着法、スピンコート法などで製膜してもよい。膜厚はEL励起光を十分に吸収し、蛍

光を発生する機能を妨げるものでなければ制限はなく、通常蛍光色素により若干異なるが100nm～5nm程度が適当である。

ここで適当な樹脂を結着性樹脂としてその中に分散させた膜、すなわち樹脂分散型の場合、蛍光色素の分散濃度は、蛍光の濃度消光を起こすことなく、かつ励起光を充分吸収できる範囲であれば良い。蛍光色素の種類によるが、使用する結合樹脂に対して $10^{-2} \sim 10^{-4}$ モル/g程度が適当である。

また、膜厚を調整することで、有機EL材料部の発光層から発光される励起光の透過強度を変化させることができる。膜厚を薄くすると蛍光材料部を通して見た光は、EL励起光の透過成分と蛍光成分が混ざり白色光に近いものになる。膜厚を適当に調整すれば色度的に完全な白色光を得ることも可能である。

一方、膜厚を厚くするとEL透過成分が少なくなり、蛍光成分のみの光を得ることが可能となる。

以上のようにして、本発明の蛍光材料部を得る

ことができる。

本発明のEL素子は、上述の励起光を発光する有機EL材料部及び変換光を発光する蛍光材料部からなるものである。その構成は有機EL材料部で発光した励起光が減衰されず、効率良く蛍光材料部に吸収され、かつ蛍光材料部が発光した励起光が減衰されず、外部へ取り出せる構成である必要がある。そのためには、蛍光材料部は有機EL材料部の両電極間内部以外に存在させなければならない。具体的に例示すると次の如くである。

①蛍光材料部を有機EL材料部の透明電極あるいは半透明電極上に積層する。例えば、波長変換蛍光材料部/透明あるいは半透明電極/発光層及び正孔、電子注入層/電極/支持基板、あるいは電極/発光層及び正孔、電子注入層/透明あるいは半透明電極/波長変換蛍光材料部/透明支持基板の構成のEL素子が挙げられる。

②蛍光材料部を有機EL材料部と並列に横置する。例えば、電極/発光層及び正孔、電子注入層/電極の構成の有機EL材料部の横に波長変換蛍光材

- 35 -

料部を置き、この両方を支持基板に存在させた素子が挙げられる。

③蛍光材料部は有機EL材料部の透明支持基板内に分散、あるいは透明支持基板上に積層させる。例えば、電極/発光層及び電子、正孔注入層/透明あるいは半透明電極/波長変換蛍光材料部が分散された支持基板、あるいは波長変換蛍光材料部/透明支持基板/透明あるいは半透明電極/発光層及び正孔、電子注入層/電極の構成のEL素子が挙げられる。

④蛍光材料部は有機EL材料部の透明あるいは半透明電極内に、導電率、電子あるいは正孔の注入効率等を著しく低下させない範囲で分散させる。例えば、波長変換蛍光材料部が分散された透明あるいは半透明電極/発光層及び正孔、電子注入層/電極/支持基板、あるいは電極/発光層及び正孔、電子注入層/波長変換蛍光材料部が分散された透明あるいは半透明電極/透明支持基板の構成のEL素子が挙げられる。なお、①および②の構成では蛍光材料部を容易に変換することができる

- 36 -

ものである。

以上の如く本発明のEL素子の構成の態様が挙げられるが、これらの構成に特に制限されるものではない。

本発明において、有機EL材料部の発光材料と蛍光材料部の蛍光材料の組合せを変化させることにより、得られる可視光の色調を変化させることができる。

(実施例)

次に本発明を実施例よりさらに詳しく説明する。
実施例1

(1) 有機EL材料部の製造

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした(HOYA製)。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ボートにN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPDA)を200mgを入れ、また別の

モリブデン製ボートに1, 4-ビス(4-エチルスチリル)ベンゼン(PESB)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDA入りの前記ボートを215～220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1～0.3 nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚80 nmの正孔注入層を製膜させた。

この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのボートよりPESBを発光層として80 nm積層蒸着した。蒸着条件はボート温度が220～225℃で蒸着速度は0.3～0.5 nm/s、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ボートにマグネシウムリボン1gを入れ、また異なるモリブデン製の抵抗加熱ボートにインジウム500mg装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してか

ら、インジウムを0.03～0.08 nm/sの蒸着速度で、同時にもう一方のボートよりマグネシウムを1.7～2.8 nm/sの蒸着速度で蒸着し始めた。

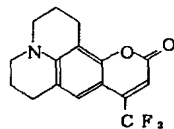
ボートの温度はインジウム、マグネシウムそれぞれ800℃、500℃程度であった。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150 nm積層蒸着し、対向電極とした。

この素子にそれぞれITO電極を陽極、マグネシウム：インジウム電極を陰極として直流15Vを印加すると、電流が100 mA/cm²程度流れ、青色発光を得た。ピーク波長は分光測定より482 nmであった。発光輝度は250 cd/m²であり、明所で充分光っているのが確認できた。

以上により青色のEL励起光源が作製できた。

(2) 波長変換蛍光材料部の製造

- 39 -



(クマリン153)

まず上記の構造のクマリン153を4mgとポリメチルメタクリレート(PMMA)1.2gをジクロロメタン11gに溶解し、クマリン153が分散されたPMMAのジクロロメタン溶液を作製した。クマリンの分散濃度は対PMMA比 1.3×10^{-2} モル/lであった。

次によく洗浄された25 mm×75 mm×1.1 mmの大きさのガラス基板上にこの溶液を5 μl滴下し、前面に展開した。これを大気中に一昼夜放置し自然乾燥した。

その後真空乾燥機で真空度0.1 Torr、温度50℃の条件で2時間乾燥し溶媒のジクロロメタンを完全に除去した。その結果クマリン153が上記濃度分散された膜厚80 μmのPMMA薄膜ができた。

- 40 -

(3) EL素子の発光測定

(1)で作製したPESBを発光層とするEL素子は上述したように15V印加時、250 cd/m²の青色発光を得た。発光色は色度的にもCIE色度座標が $x=0.14$, $y=0.20$ でBlueであった。次に(2)で作製したクマリン153分散膜をEL素子のITO透明電極側に置き重ねて、クマリン153分散膜を通して同じく15V印加時の発光を観測した。緑色で200 cd/m²の発光が観測された。発光色は色度的にもCIE色度座標が $x=0.17$, $y=0.43$ でGreenであった。

このように波長変換蛍光材料であるクマリン分散膜を青いEL光の前に置くことにより容易に緑色の変換光が得られた。

実施例2

(1) 有機EL材料部の製造

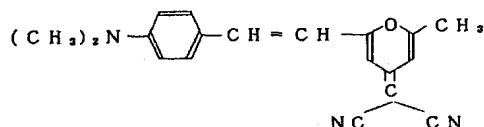
実施例1と同様にして製造した。

(2) 波長変換蛍光材料部の製造

- 41 -

- 42 -

(DCMの構造)



実施例1と同様の方法で上記の構造のDCM 4. mgとPMMA 1.2 gをジクロロメタン11 gに溶解し、DCMのPMMA分散膜を作製した。DCMの分散濃度は対PMMA比 1.3×10^{-2} モル/lであった。作製された分散膜の膜厚は80 μ mであった。

(3) EL素子の発光測定

(1)で作製したPESBを発光層とするEL素子では上述の如く15 V印加時、250 cd/m²の発光を得た。発光色のCIE色度座標も $x=0.14$, $y=0.20$ で青色であった。

次に(2)で作製したDCM分散膜をEL素子のITO透明電極側に置き重ねて、DCM分散膜を通して同じく15 V印加時の発光を観測すると黄緑色で輝度約12 cd/m²が得られた。

- 4 3 -

は80 μ mであった。

(3) EL素子の発光測定

(1)で作製したPESBを発光層とするEL素子では上述したように15 V印加時、250 cd/m²の青色発光を得た。発光色は色度的にもCIE色度座標が $x=0.15$, $y=0.23$ でBlueであった。

次に(2)で作製したビリジン1分散膜をEL素子のITO透明電極側に置き重ねて、ビリジン1分散膜を通して同じく10 V印加時の発光を観測すると白色で100 cd/m²という結果が得られた。

その時の発光色のスペクトルのCIE色度座標は $x=0.27$, $y=0.37$ で色度的にはWhiteであった。このようにある種の色素の分散膜を用いると適当な膜厚、分散濃度を選べばELの透過光と色素からの蛍光が混ざった完全な白色の変換光が容易に得られることがわかった。

実施例4

(1) 有機EL材料部の製造

25 mm × 75 mm × 1.1 mmのガラス基板上にITO

その時の発光色のスペクトルのCIE色度座標は $x=0.40$, $y=0.58$ で色度的にはYellow Greenであった。このように波長変換蛍光材料であるDCM分散膜を青いEL光の前に置くことにより容易に黄緑色の変換光が得られた。

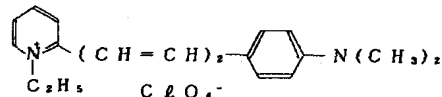
実施例3

(1) 有機EL材料部の製造

実施例1と同様にして製造した。

(2) 波長変換蛍光材料部の製造

(ビリジン1の構造)



実施例1と同様な方法で上記の構造のビリジン1を4 mgとPMMA 1.2 gをジクロロメタン11 gに溶解し、ビリジン1のPMMA分散膜を作製した。

ビリジン1の分散濃度は対PMMA比 1.0×10^{-2} モル/lであった。作製した分散膜の膜厚

- 4 4 -

Oを蒸着法にて100 nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした(HOYA製)。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPDA)を200 mg入れ、また別のモリブデン製ポートにp-クオターフェニル(PQP)を200 g入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDA入りの前記ポートを215 ~ 220 °Cまで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1 ~ 0.3 nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚80 nmの正孔注入層を製膜させた。

この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりPQPを発光層として80 nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が218 °Cで蒸着速度は0.3 ~ 0.5 nm/s、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ボートにマグネシウムリボン1gを入れ、また別のモリブデン製の抵抗加熱ボートにインジウム500mg装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを $0.03 \sim 0.08 \text{ nm/s}$ の蒸着速度で、同時にもう一方のボートよりマグネシウムを $1.7 \sim 2.8 \text{ nm/s}$ の蒸着速度で蒸着し始めた。

ボートの温度はインジウム、マグネシウムそれぞれ 800°C 、 500°C 程度であった。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に 150 nm 積層蒸着し対向電極とした。

この素子11個にそれぞれITO電極を陽極、マグネシウム：インジウム電極を陰極として直流20Vを印加するとどれも電流が 25 mA/cm 程度流れ、近紫外域から可視光青色に及ぶ発光を得た。ピーク波長は分光測定より 420 nm であっ

た。発光強度はフォトダイオードの出力より 0.2 mW/cm 程度であった。以上により近紫外域を発光するEL励起光源が作製できた。

(2) 波長変換蛍光材料部の製造

実施例1と同様樹脂分散型で作製した。用いた色素は1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン(OMSB)を用い、OMSB4mgとPMMA1.2gを11gのジクロロメタンに溶解し、OMSBのPMMA分散膜を作製した。

OMSB分散濃度はPMMAに対して比 1.3×10^{-2} モル/lであった。その結果できた分散膜は $50 \mu\text{m}$ であった。

(3) EL素子の発光測定

(1)で作製したPQPを発光層とするEL素子は上述したように近紫外光を発光する(可視光でも発光)励起光源となっている。

発光色は色度的にはCIE色度座標が $x=0.16$ 、 $y=0.06$ でPurplish Blueであった。次に(2)で作製したOMSB分散膜をEL素子のITP透明電極側に置き重ねて、OMSB分散膜を通して

- 47 -

20V印加時、青で明所可視の発光が得られた。その時の発光色はCIE色度座標が $x=0.14$ 、 $y=0.19$ となり色度的にも青色であった。

このように波長変換蛍光材料であるOMSB分散膜を近紫外線を含むELの前に置くと、蛍光材料がELを吸収して青色の蛍光を発し、結果的には容易に青色の変換光が得られることがわかった。

実施例5

(1) 有機EL材料部の製造

$25 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ のガラス基板上にITOを蒸着法にて 100 nm の厚さで製膜したものを透明支持基板とした(HOYA製)。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ボートにN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-(3-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPDA)を200mg入れ、また別のモリブデン製ボートに1,4-ビス(2,2-ジ-*p*-トリルビニル)ベンゼン(DTVB)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

- 48 -

その後TPDA入りの前記ボートを $215 \sim 220^\circ\text{C}$ まで加熱し、TPDAを蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ で透明支持基板上に蒸着して、膜厚 60 nm の正孔注入層を製膜させた。

この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのボートよりDTVBを発光層として 80 nm 積層蒸着した。蒸着条件はボート温度が $237 \sim 238^\circ\text{C}$ で蒸着速度は $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ 、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ボートにマグネシウムリボン1gをいれ、また別のモリブデン製の抵抗加熱ボートにインジウム500mg装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを $0.03 \sim 0.08 \text{ nm/s}$ の蒸着速度で、同時にもう一方のボートよりマグネシウムを $1.7 \sim 2.8 \text{ nm/s}$ の蒸着速度で蒸着し

始めた。

ボートの温度はインジウム、マグネシウムそれぞれ800℃、500℃程度であった。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着し対向電極とした。

この素子のITO電極を陽極、マグネシウム：インジウム電極を陰極として直流15Vを印加すると、どれも電流が28mA/cm²程度流れ、青色発光を得た。ピーク波長は分光測定より486nmであった。発光輝度は210cd/cm²であり、明所で充分光っているのが確認できた。

以上により青色(色度的にはBlue Green)のEL励起光源が作製できた。

(2) 波長変換蛍光材料の製造

実施例3で作製したビリジン1のPMMA分散膜を5枚重ねることにより、厚さ400μmのビリジン1PMMA分散膜を作製した。

ビリジン1の分散濃度は、実施例3と同様に 1.0×10^{-2} モル/lとした。

(3) EL素子の発光測定

(1)で作製したPTVBを発光層とするEL素子は上述したように15V印加時、210cd/m²の青色発光を得た。発光色のCIE色度座標は $x = 0.15$, $y = 0.28$ でBlue Greenであった。

次に(2)で作製したビリジン1分散膜をEL素子のITO透明電極側に置き重ねて、ビリジン1分散膜を通して19.5V印加時の発光を測定した。得られる光は明所可視オレンジ色であった。

この時のCIE座標は $x = 0.54$, $y = 0.45$ でYellowish Orangeであった。

このように波長変換蛍光材料であるビリジン1分散膜の膜厚を厚くすることでELの透過成分を抑えて、得られる発光を蛍光が支配的なオレンジ色にできた。

実施例6及び7

実施例5(1)で作製した有機EL材料部のDTV Bと実施例1(2)で作製したクマリン153を用いて、発光測定を行った(実施例6)。さらに実施例5(1)で作製した有機EL材料部のDTV B

- 51 -

と実施例2(2)で作製したDCMを用いて、発光測定を行った(実施例7)。測定要領は実施例1と同様である。

結果を以下の表に示す。

	波長変換前	波長変換後
実施例6	Blue Green 210 cd/m ²	Green 170 cd/m ²
実施例7	Blue Green 210 cd/m ²	Yellow Green 100 cd/m ²

表中にはCIE色度座標における発光色及び発光輝度を示す。

波長変換前は、蛍光材料を置き重ねない状態のELのみの光であり、波長変換後は、蛍光材料を置き重ねた状態の発光を示す。

実施例8、9及び10

有機EL材料部の発光層として1,4ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン(PMSB)を用い、蛍光材料として実施例1(2)で作製したクマリン153を用いた場合(実施例8)、有機EL材料部の発光層として1,4ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン(PMSB)を用い、蛍光材料として実施

例2(2)で作製したDCMを用いた場合(実施例9)、有機EL材料部の発光層として1,4ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン(PMSB)を用い、蛍光材料として実施例3(2)で作製したビリジン1を用いた場合(実施例10)の発光測定をそれぞれ行った。

測定は実施例6と同じであり、有機EL材料部の作製の方法は、実施例1(1)のPESBの場合と同様である。但し、PMSBの場合ボート温度を230~240℃に設定し蒸着を行った。

結果を以下の表に示す。

	波長変換前	波長変換後
実施例8	Blue Green 150 cd/m ²	Green 120 cd/m ²
実施例9	Blue Green 150 cd/m ²	Yellow Green 70 cd/m ²
実施例10	Blue Green 150 cd/m ²	White 60 cd/m ²

実施例11、12及び13

有機EL材料部を発光層として、トランス-4,4'-ジフェニルスチルベン(DPS)を用い、蛍

- 53 -

- 54 -

光材料として実施例 1 (2) で作製したクマリン 153 を用いた場合 (実施例 11)、有機 EL 材料部を発光層として、トランス-4, 4'-ジフェニルスチルベン (DPS) を用い、蛍光材料として実施例 2 (2) で作製した DCM を用いた場合 (実施例 12)、有機 EL 材料部を発光層として、トランス-4, 4'-ジフェニルスチルベン (DPS) を用い、蛍光材料として実施例 3 (2) で作製したビリジンを 1 を用いた場合 (実施例 13) の発光測定をそれぞれ行った。

測定要領は実施例 6 と同様であり、有機 EL 材料部の作製は、ボート温度が 205 ~ 210 °C であること以外は実施例 1 (1) と同様であった。結果を次表に示す。

	波長変換前		波長変換後	
実施例 11	Blue	200 cd/m ²	Green	160 cd/m ²
実施例 12	Blue	200 cd/m ²	Yellow Green	90 cd/m ²
実施例 13	Blue	200 cd/m ²	White	80 cd/m ²

- 55 -

できあがった PMMA 分散膜の厚さは 100 μ m 程度であった。

これを 2 枚重ねることにより膜厚 200 μ m のローダミン 6 G PMMA 分散膜を作製した。

(4) EL 素子の製造

(1) で作製した DTVB を発光層とする EL 素子は上述したように 15 V 印加時、210 cd/m² の青色発光を得た。発光色の CIE 色度座標は $x = 0.15$, $y = 0.28$ で Blue Green であった。

次に (2) で作製したビリジン 1 分散膜と (3) で作製したローダミン 6 G 分散膜を EL 素子の ITO 透明電極側に置き重ねて、これら二つの分散膜を通して 15 V 印加時の発光を観測した。明所可視赤色の発光であった。この時の CIE 座標は $x = 0.62$, $y = 0.37$ で色度的には Reddish Orange であった。

ビリジン 1 のみの場合と比較し、より赤色化した。

以上のように蛍光材料は単一の有機色素ばかりでなく複数個用いても、その組み合わせより変換

実施例 14

(1) 有機 EL 材料部の製造

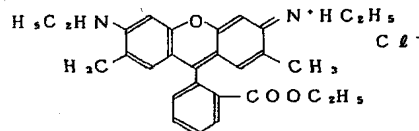
実施例 5 と同様にして製造した。

(2) 波長変換蛍光材料 1 の製造

実施例 5 と同様な方法でさらに厚いビリジン 1 の PMMA 分散膜を作製した。8 枚重ねることにより、膜厚が 600 μ m 程度のビリジン 1, PMMA 分散膜を作製した。

(3) 波長変換蛍光材料 2 の製造

(ローダミン 6 G)



上記の構造のローダミン 6 G 6 mg と PMMA 1.2 g を 11 g のジクロロメタンに溶解し、実施例 1 (2) と同様キャスト法によりローダミン 6 G PMMA 分散膜を作製した。ローダミン 6 G の分散濃度は 1.2×10^{-2} モル/l とした。

- 56 -

光の選択性が向上することがわかった。

実施例 15

(1) 有機 EL 材料部の製造

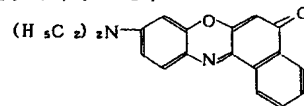
実施例 1 と同様な方法により 1, 4-ビス(2-フェニル, 2-p-トリルビニル)ベンゼン (PTVB) を発光層、TPDA を正孔注入層とする積層型 EL 素子部を作製した。PTVB 蒸着時のボート温度が 200 °C であった以外は実施例 1 と同様に作製した。

できあがった EL 素子部の発光は青色でピーク波長が 485 nm であった。

両電極間に 20 V 印加すると 90 mA/cd の電流が流れ、発光輝度 500 cd/m² を得た。

(2) 波長変換蛍光材料部の製造

(フェノキサゾン 9)



上記の如き構造のフェノキサゾン 9 を 4 mg と PMMA 1.2 g をジクロロメタン 11 g に溶解し、

- 57 -

- 58 -

実施例 1(2)と同様キャスト法によりフェノキサゾン 9 PMMA 分散膜を作製した。フェノキサゾン 9 の分散濃度は、 1.3×10^{-2} モル/l であった。

できあがった PMMA 分散膜の厚さは、 $80 \mu\text{m}$ 程度であった。

これを 3 枚重ねることにより膜厚 $240 \mu\text{m}$ のフェノキサゾン 9 PMMA 分散膜を作製した。

(3) EL 素子の発光測定

(1)で作製した PTVB を発光層とする EL 素子の発光色は CIE 色度座標は $x=0.15$, $y=0.25$ で色度的には Greenish Blue であった。

これに(2)で作製したフェノキサゾン分散膜と実施例 3 の(2)の要領で作製したビリジン 1 の PMMA 分散膜(膜厚 $240 \mu\text{m}$)を ITO 透明電極に置き重ねて、これら二つの分散膜を通して 15 V 印加時の発光を観測した。明暗所可視赤色の発光を得た。

この時の CIE 色度座標は $x=0.60$, $y=0.31$ で色度的に赤であった。

このようにフェノキサゾン、ビリジンという二つの蛍光材料を用いることにより、色度的に Greenish Blue の光が EL ではなかなか得にくい赤色に容易に変換することができた。

実施例 16

(1) 有機 EL 材料部の製造

実施例 15(1)と同様にして製造した。

(2) 波長変換蛍光材料部の製造

実施例 15(2)と同様にして製造した。

(3) EL 素子の発光測定

(1)で作製した PTVB を発光層とする EL 素子の発光色は CIE 色度座標は $x=0.15$, $y=0.25$ で色度的には Greenish Blue であった。

これに(2)で作製したフェノキサゾン分散膜とさらにカラーフィルター Y52(HOYA 製)を ITO 透明電極に置き重ねて、これらを通して 15 V 印加時の発光を観測した。明暗所可視赤色の発光を得た。

この時の CIE 色度座標は $x=0.62$, $y=0.33$ で色度的に赤であった。

- 59 -

このようにフェノキサゾン蛍光材料とカラーフィルターの組合せにより、色度的に Greenish Blue の光が EL ではなかなか得にくい赤色光に容易に変換することができた。

〔発明の効果〕

以上のように、本発明の EL 素子は変換光の波長範囲が広く、有機 EL 素子と蛍光材料の組み合わせにより、青、緑、赤の三原色が表現可能である。したがって、フルカラー表示が可能である。

さらに蛍光材料部の膜厚、蛍光材料の分散濃度等を変化させることにより EL 透過光と蛍光が混合され、白色の表現も可能であり、白色発光素子としても利用できる。

また、EL 素子の蛍光材料部を着脱可能な積層型とすることができ、蛍光材料部を変換することにより発光波長を容易に変化させる事が可能である。

したがって、本発明の EL 素子は種々の表示材料として幅広く利用することができる。

- 60 -